

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

U.S. PTO
JC986 09/19/01
09/16/01
08/30/01

Applicant(s): AOYAGI, Yoshinobu et al.

Application No.: Group:

Filed: August 30, 2001 Examiner:

For: IMPURITY DOPING METHOD FOR SEMICONDUCTOR AS WELL AS SYSTEM THEREFOR AND SEMICONDUCTOR MATERIALS PREPARED THEREBY

L E T T E R

Assistant Commissioner for Patents
Box Patent Application
Washington, D.C. 20231

August 30, 2001
1794-0141P

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55(a), the applicant hereby claims the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2000-264743	09/01/00

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to deposit Account No. 02-2448 for any additional fees required under 37 C.F.R. 1.16 or under 37 C.F.R. 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By: Joe McKinney Muncy

JOE MCKINNEY MUNCY

Reg. No. 32,334 # 25350

P. O. Box 747

Falls Church, Virginia 22040-0747

Attachment
(703) 205-8000
/cqc

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

KXP708-205-300
16YAE1-2101
1794-6415
111305-30,2001
1621

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日
Date of Application:

2000年 9月 1日

出願番号
Application Number:

特願2000-264743

出願人
Applicant(s):

理化学研究所

JC986 U.S. PTO
09/94/16 12
08/30/01

2001年 7月 19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造

出証番号 出証特2001-3064790

【書類名】 特許願
 【整理番号】 RK12017
 【提出日】 平成12年 9月 1日
 【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿
 【国際特許分類】 H01L 21/00
 【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所内
 【氏名】 青柳 克信

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所内
 【氏名】 岩井 荘八

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所内
 【氏名】 平山 秀樹

【特許出願人】

【識別番号】 000006792
 【氏名又は名称】 理化学研究所

【代理人】

【識別番号】 100087000

【住所又は居所】 東京都豊島区西池袋1-5-11-404

【弁理士】

【氏名又は名称】 上島 淳一
 【電話番号】 03-5992-2315

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 058609
 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1

特2000-264743

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9207956

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体の不純物ドーピング方法、その装置および半導体材料

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶原料により形成される結晶層に不純物をドーピングする半導体の不純物ドーピング方法において、

複数種類の結晶原料を所定のページ時間において交互にパルス状に供給するとき、

前記結晶原料の全ての種類の供給が1回ずつ行われる1サイクル内において、複数種類の不純物原料それぞれを近接したタイミングでパルス状に供給するものである半導体の不純物ドーピング方法。

【請求項2】 結晶原料により形成される結晶層に不純物をドーピングする半導体の不純物ドーピング方法において、

複数種類の結晶原料を所定のページ時間において交互にパルス状に供給するとき、

前記複数種類の結晶原料の全ての種類の供給が1回ずつ行われる1サイクル内において、所定の種類の結晶原料の供給開始と同時あるいは後であり、かつ前記所定の種類以外の種類の結晶原料の供給開始より前において、複数種類の不純物原料それぞれを近接したタイミングでパルス状に供給する

ものである半導体の不純物ドーピング方法。

【請求項3】 結晶原料により形成される結晶層に不純物をドーピングする半導体の不純物ドーピング方法において、

第1の結晶原料と第2の結晶原料とを所定のページ時間において交互にパルス状に供給するとき、

前記第1の結晶原料と前記第2の結晶原料との供給が1回ずつ行われる1サイクル内において、前記第1の結晶原料の供給開始と同時あるいは後であり、かつ前記第2の結晶原料の供給開始より前において、第1の不純物原料と第2の不純物原料とをそれぞれ近接したタイミングでパルス状に供給する

ものである半導体の不純物ドーピング方法。

【請求項4】 請求項3に記載の半導体の不純物ドーピング方法において、

前記第1の結晶原料の供給開始に同期して前記第1の不純物原料の供給を開始し、前記第1の不純物原料の供給を終了した後に前記第2の不純物原料の供給を開始して、前記第2の結晶原料の供給開始より前に前記第2の不純物の供給を終了する

ものである半導体の不純物ドーピング方法。

【請求項5】 請求項3に記載の半導体の不純物ドーピング方法において、前記第1の不純物原料と前記第2の不純物原料とは、それぞれ同時に供給される期間がある

ものである半導体の不純物ドーピング方法。

【請求項6】 請求項1、請求項2、請求項3、請求項4または請求項5のいずれか1項に記載の半導体の不純物ドーピング方法において、

前記結晶原料のうち、前記1サイクルにおいて先に供給される結晶原料はGa、Al、In、B、ZnあるいはCdのうちの少なくとも1種類であり、前記1サイクルにおいて後に供給される結晶原料はN、As、P、S、SeあるいはTeのうちの少なくとも1種類である

ものである半導体の不純物ドーピング方法。

【請求項7】 請求項1、請求項2、請求項3、請求項4、請求項5または請求項6のいずれか1項に記載の半導体の不純物ドーピング方法において、

前記不純物原料は、p型不純物原料とn型不純物原料とである

ものである半導体の不純物ドーピング方法。

【請求項8】 結晶原料により形成される結晶層に不純物をドーピングする半導体の不純物ドーピング方法において、

第1のタイミングにおいてTMGaと(Cp)₂Mgとの供給を開始し、TMGaと(Cp)₂Mgとを所定時間供給した第2のタイミングにおいてTMGaと(Cp)₂Mgとの供給を終了する第1のステップと、

(Cp)₂Mgの供給を終了した第2のタイミングの直後あるいは後においてTESiの供給を開始し、TESiを所定時間供給した第3のタイミングにおいてTESiの供給を終了する第2のステップと、

TESiの供給を終了した第3のタイミングの直後あるいは後においてNH₃

の供給を開始し、NH₃を所定時間供給した第4のタイミングにおいてNH₃の供給を終了する第3のステップと、

第4のタイミングにおいてNH₃の供給が終了された後に、所定のページ時間を開始し、前記所定のページ時間を第5のタイミングにおいて終了する第4のステップと

よりなるサイクルを、所定の回数繰り返す

ものである半導体の不純物ドーピング方法。

【請求項9】 結晶層に複数種類の不純物をドーピングして形成される半導体材料において、

結晶層内に複数種類の不純物同志が所定の比率で近接して配置されたものである半導体材料。

【請求項10】 Gaにより形成される結晶層にMgとSiとをドーピングして形成される半導体材料において、

Gaにより形成される結晶層内にMgとSiとが所定の比率で近接して配置された

ものである半導体材料。

【請求項11】 結晶原料により形成される結晶層に不純物をドーピングする半導体の不純物ドーピング装置において、

内部に基板が配設される反応管と、

前記反応管内に結晶原料の原料ガスと不純物原料の原料ガスとをそれぞれ供給するための複数の管と、

前記複数の管それぞれに配設されたガスバルブと、

前記複数の管内をそれぞれ流れる前記結晶原料の原料ガスと前記不純物原料の原料ガスとの流量を所定の値に設定する流量設定手段と、

前記反応管内に配設された前記基板を加熱する加熱手段と、

前記ガスバルブの開閉の制御と、前記流量設定手段が設定する流量の制御と、前記加熱手段による前記基板の加熱の制御とを行い、前記結晶原料の原料ガスと前記不純物原料の原料ガスとがそれぞれ前記管を介して前記反応管内に所定のタイミングでパルス状に供給されるように制御する制御手段と

を有する半導体の不純物ドーピング装置。

【請求項12】 結晶原料により形成される結晶層に不純物をドーピングする半導体の不純物ドーピング装置において、

内部に基板が配設される反応管と、

前記反応管内にキャリアーガスたるH₂ガスとともにNH₃ガスを供給するための第1の管と、

前記反応管内にキャリアーガスたるH₂ガスとともにTMGaと(Cp)₂MgとTESiとを供給するための第2の管と、

前記反応管内にキャリアーガスたるN₂ガスを供給するための第3の管と、

前記第1の管、前記第2の管ならびに前記第3の管それぞれに配設されたガスバルブと、

前記第1の管、前記第2の管ならびに前記第3の管内をそれぞれ流れるガスの流量を所定の値に設定する流量設定手段と、

前記反応管内に配設された前記基板を加熱する加熱手段と、

前記ガスバルブの開閉の制御と、前記流量設定手段が設定する流量の制御と、

前記加熱手段による前記基板の加熱の制御とを行い、NH₃ガスとTMGaと(Cp)₂MgとTESiとがそれぞれ前記第1の管、前記第2の管ならびに前記第3の管を介して前記反応管内に所定のタイミングでパルス状に供給されるよう制御する制御手段と

を有する半導体の不純物ドーピング装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体の不純物ドーピング方法、その装置および半導体材料に関し、さらに詳細には、伝導度の大きな半導体材料を作製する際に用いて好適な半導体の不純物ドーピング方法、その装置および伝導度の大きな半導体材料に関する

【0002】

【従来の技術】

従来より、半導体材料の作製に際して、所定の結晶成長装置などにおいて、複数種類の結晶原料と複数種類の不純物原料とを用い、当該結晶原料と不純物原料とをいずれも連続的に供給して、結晶原料により基板上に形成される結晶層に不純物をドーピングする半導体の不純物ドーピング方法が知られている。

【0003】

ところで、この従来の半導体の不純物ドーピング方法においては、当該複数種類の結晶原料と複数種類の不純物原料とはいずれも連続的に供給されるので、結晶原料により基板上に形成される結晶の原子層内には、複数種類の不純物が無秩序に取り込まれることになる。

【0004】

このため、当該複数種類の不純物原料がそれぞれp型不純物原料とn型不純物原料とである場合には、当該p型不純物原料とn型不純物原料とが互いに打ち消しあってしまい（補償効果）、キャリアー濃度は当該p型不純物原料とn型不純物原料との濃度差となり、作製される半導体材料のキャリアー濃度が減少して伝導度が小さくなってしまうという問題点があった。

【0005】

また、従来の半導体の不純物ドーピング方法により、複数種類の結晶原料と複数種類の不純物原料とをいずれも連続的に供給してp型半導体材料を作製すると、当該p型半導体材料の禁制帯中の不純物準位は深く活性化エネルギーが大きいために、高密度の正孔が得られず伝導度が小さくなってしまうという問題点があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記したような従来の技術の有する問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、p型不純物原料とn型不純物原料とを結晶層にドーピングする場合においても、キャリアー濃度が増加するようにして、伝導度の大きな半導体材料を作製することができるようとした半導体の不純物ドーピング方法とその装置とを提供しようとするものである。

【0007】

また、本発明の目的とするところは、高密度の正孔を有した伝導度の大きなp型半導体材料を作製することができるようした半導体の不純物ドーピング方法とその装置とを提供しようとするものである。

【0008】

さらに、本発明の目的とするところは、伝導度の大きな半導体材料を提供しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明のうち請求項1に記載の発明は、結晶原料により形成される結晶層に不純物をドーピングする半導体の不純物ドーピング方法において、複数種類の結晶原料を所定のページ時間をおいて交互にパルス状に供給するときに、上記結晶原料の全ての種類の供給が1回ずつ行われる1サイクル内において、複数種類の不純物原料それぞれを近接したタイミングでパルス状に供給するようにしたものである。

【0010】

また、本発明のうち請求項2に記載の発明は、結晶原料により形成される結晶層に不純物をドーピングする半導体の不純物ドーピング方法において、複数種類の結晶原料を所定のページ時間をおいて交互にパルス状に供給するときに、上記複数種類の結晶原料の全ての種類の供給が1回ずつ行われる1サイクル内において、所定の種類の結晶原料の供給開始と同時あるいは後であり、かつ上記所定の種類以外の種類の結晶原料の供給開始より前において、複数種類の不純物原料それぞれを近接したタイミングでパルス状に供給するようにしたものである。

【0011】

また、本発明のうち請求項3に記載の発明は、結晶原料により形成される結晶層に不純物をドーピングする半導体の不純物ドーピング方法において、第1の結晶原料と第2の結晶原料とを所定のページ時間をおいて交互にパルス状に供給するときに、上記第1の結晶原料と上記第2の結晶原料との供給が1回ずつ行われる1サイクル内において、上記第1の結晶原料の供給開始と同時あるいは後であり、かつ上記第2の結晶原料の供給開始より前において、第1の不純物原料と第

2の不純物原料とをそれぞれ近接したタイミングでパルス状に供給するようにしたものである。

【0012】

これにより、本発明のうち請求項1、請求項2ならびに請求項3に記載の発明においては、複数種類の不純物原料を結晶層にドーピングする場合に、キャリアー濃度が増加するようになり、伝導度の大きな半導体材料を作製することができるようになる。

【0013】

ここで、本発明のうち請求項4に記載の発明のように、本発明のうち請求項3に記載の発明において、上記第1の結晶原料の供給開始に同期して上記第1の不純物原料の供給を開始し、上記第1の不純物原料の供給を終了した後に上記第2の不純物原料の供給を開始して、上記第2の結晶原料の供給開始より前に上記第2の不純物の供給を終了するようにしてもよい。

【0014】

また、本発明のうち請求項5に記載の発明のように、本発明のうち請求項3に記載の発明において、上記第1の不純物原料と上記第2の不純物原料とは、それ同時に供給される期間があるようにしてもよい。

【0015】

また、本発明のうち請求項6に記載の発明のように、本発明のうち請求項1、請求項2、請求項3、請求項4または請求項5のいずれか1項に記載の発明において、上記結晶原料のうち、上記1サイクルにおいて先に供給される結晶原料はG a、A l、I n、B、Z nあるいはC dのうちの少なくとも1種類であり、上記1サイクルにおいて後に供給される結晶原料はN、A s、P、S、S eあるいはT eのうちの少なくとも1種類であるようにしてよい。

【0016】

また、本発明のうち請求項7に記載の発明のように、本発明のうち請求項1、請求項2、請求項3、請求項4、請求項5または請求項6のいずれか1項に記載の発明において、上記不純物原料は、p型不純物原料とn型不純物原料とであるものとすることができます。

【0017】

これにより、本発明のうち請求項7に記載の発明においては、高密度の正孔を有した伝導度の大きなp型半導体材料を作製することができるようになる。

【0018】

また、本発明のうち請求項8に記載の発明は、結晶原料により形成される結晶層に不純物をドーピングする半導体の不純物ドーピング方法において、第1のタイミングにおいてTMGaと $(Cp)_2Mg$ との供給を開始し、TMGaと $(Cp)_2Mg$ とを所定時間供給した第2のタイミングにおいてTMGaと $(Cp)_2Mg$ との供給を終了する第1のステップと、 $(Cp)_2Mg$ の供給を終了した第2のタイミングの直後あるいは後においてTESiの供給を開始し、TESiを所定時間供給した第3のタイミングにおいてTESiの供給を終了する第2のステップと、TESiの供給を終了した第3のタイミングの直後あるいは後において NH_3 の供給を開始し、 NH_3 を所定時間供給した第4のタイミングにおいて NH_3 の供給を終了する第3のステップと、第4のタイミングにおいて NH_3 の供給が終了された後に、所定のパージ時間を開始し、上記所定のパージ時間を第5のタイミングにおいて終了する第4のステップとよりなるサイクルを、所定の回数繰り返すようにしたものである。

【0019】

これにより、本発明のうち請求項8に記載の発明においては、不純物原料としてMgとSiとをGaN結晶層にドーピングする場合に、キャリアー濃度が増加するようになり、伝導度の大きな半導体材料をGaN結晶により作製することができるようになり、また、本発明のうち請求項8に記載の発明においては、高密度の正孔を有した伝導度の大きなp型半導体材料を作製することができるようになる。

【0020】

また、本発明のうち請求項9に記載の発明は、結晶層に複数種類の不純物をドーピングして形成される半導体材料において、結晶層内に複数種類の不純物同志が所定の比率で近接して配置するようにしたものである。

【0021】

これにより、本発明のうち請求項9に記載の発明においては、伝導度の大きな半導体材料を得ることができるようになる。

【0022】

また、本発明のうち請求項10に記載の発明は、Gaにより形成される結晶層にMgとSiとをドーピングして形成される半導体材料において、Gaにより形成される結晶層内にMgとSiとが所定の比率で近接して配置するようにしたもののである。

【0023】

これにより、本発明のうち請求項10に記載の発明においては、高密度の正孔を有した伝導度の大きなp型半導体材料を作製することができるようになる。

【0024】

また、本発明のうち請求項11に記載の発明は、結晶原料により形成される結晶層に不純物をドーピングする半導体の不純物ドーピング装置において、内部に基板が配設される反応管と、上記反応管内に結晶原料の原料ガスと不純物原料の原料ガスとをそれぞれ供給するための複数の管と、上記複数の管それぞれに配設されたガスバルブと、上記複数の管内をそれぞれ流れる上記結晶原料の原料ガスと上記不純物原料の原料ガスとの流量を所定の値に設定する流量設定手段と、上記反応管内に配設された上記基板を加熱する加熱手段と、上記ガスバルブの開閉の制御と、上記流量設定手段が設定する流量の制御と、上記加熱手段による上記基板の加熱の制御を行い、上記結晶原料の原料ガスと上記不純物原料の原料ガスとがそれぞれ上記管を介して上記反応管内に所定のタイミングでパルス状に供給されるように制御する制御手段とを有するようにしたものである。

【0025】

従って、本発明のうち請求項11に記載の発明によれば、複数種類の不純物原料を結晶層にドーピングする場合に、キャリアー濃度が増加するようになり、伝導度の大きな半導体材料を作製することができるようになる。

【0026】

また、本発明のうち請求項12に記載の発明は、結晶原料により形成される結晶層に不純物をドーピングする半導体の不純物ドーピング装置において、内部に

基板が配設される反応管と、上記反応管内にキャリアーガスたるH₂ガスとともにN H₃ガスを供給するための第1の管と、上記反応管内にキャリアーガスたるH₂ガスとともにT M G aと(C p)₂M gとT E S iとを供給するための第2の管と、上記反応管内にキャリアーガスたるN₂ガスを供給するための第3の管と、上記第1の管、上記第2の管ならびに上記第3の管それぞれに配設されたガスバルブと、上記第1の管、上記第2の管ならびに上記第3の管内をそれぞれ流れるガスの流量を所定の値に設定する流量設定手段と、上記反応管内に配設された上記基板を加熱する加熱手段と、上記ガスバルブの開閉の制御と、上記流量設定手段が設定する流量の制御と、上記加熱手段による上記基板の加熱の制御を行い、N H₃ガスとT M G aと(C p)₂M gとT E S iとがそれぞれ上記第1の管、上記第2の管ならびに上記第3の管を介して上記反応管内に所定のタイミングでパルス状に供給されるように制御する制御手段とを有するようにしたものである。

【0027】

従って、本発明のうち請求項1-2に記載の発明によれば、不純物原料としてM gとS iとをG a N結晶層にドーピングする場合に、キャリアー濃度が増加するようになり、伝導度の大きな半導体材料をG a N結晶により作製することができるようになり、また、本発明のうち請求項1-2に記載の発明においては、高密度の正孔を有した伝導度の大きなp型半導体材料を作製することができるようになる。

【0028】

【発明の実施の形態】

以下、添付の図面を参照しながら、本発明による半導体の不純物ドーピング方法、その装置および半導体材料の実施の形態を詳細に説明するものとする。

【0029】

図1には、本発明による半導体の不純物ドーピング方法を実現する結晶成長装置の要部概略構成説明図が示されており、図2には、本発明による半導体の不純物ドーピング方法により結晶原料と不純物原料とが供給されるタイミングを示す説明図が示されており、図3には、本発明による半導体の不純物ドーピング方法

により形成される半導体材料の結晶構造を模式的に示す説明図が示されている。

【0030】

ここで、本発明の理解を容易にするために、本発明による半導体の不純物ドーピング方法の概要を説明すると、内部に基板が配設された結晶成長装置の反応管（例えば、石英ガラスにより構成される。）内に、管（例えば、石英ガラスにより構成される）などを介して結晶原料と不純物原料とをそれぞれパルス状に所定のタイミングで供給し、当該供給した結晶原料と不純物原料とが反応管内において反応して、基板上に結晶構造を形成するようにしたるものである（図1参照）。

【0031】

具体的には、本発明による半導体の不純物ドーピング方法により、結晶原料A、結晶原料B、p型不純物原料Cならびにn型不純物原料Dとを用いて結晶形成を行う際には（図2参照）、当該結晶原料A、結晶原料B、p型不純物原料Cならびにn型不純物原料Dはいずれも連続的に供給されることなく、所定時間だけ供給が行われ、当該所定時間以外は供給が停止されてパルス状に供給されるものである。

【0032】

また、結晶原料Aと結晶原料Bとは、それぞれ所定のページ時間 T_{p_a} 、 T_{p_b} をおいて交互にパルス状に供給され、当該結晶原料Aと結晶原料Bとが同じタイミングで供給されることはない。

【0033】

一方、p型不純物原料Cとn型不純物原料Dとは、結晶原料Aの供給と同期してか、あるいは、結晶原料Aの供給開始より後であり、かつ結晶原料Bの供給開始より前においてパルス状に供給され、当該p型不純物原料Cとn型不純物原料Dとは近接したタイミングで供給される。

【0034】

より詳細には、例えば、タイミング T_1 において結晶原料Aとp型不純物原料Cとの供給を開始する。

【0035】

そして、結晶原料Aを所定時間 t_A 供給するとともに、p型不純物原料Cを所定時間 t_A に等しい所定時間 t_C 供給して、タイミングT2において結晶原料Aとp型不純物原料Cとの供給を終了する。

【0036】

それから、p型不純物原料Cの供給を終了するタイミングT2の直後においてn型不純物原料Dの供給を開始し、当該n型不純物原料Dを所定時間 t_D 供給して、タイミングT3においてn型不純物原料Dの供給を終了する。

【0037】

また、タイミングT3の直後に結晶原料Bの供給を開始し、当該結晶原料Bを所定時間 t_B 供給して、タイミングT4において結晶原料Bの供給を終了する。

【0038】

そして、結晶原料Bの供給を終了した後には、所定のパージ時間 T_{pb} がとられ、当該パージ時間 T_{pb} はタイミングT5において終了する。

【0039】

上記により1サイクルの処理を終了し、このタイミングT5をタイミング1として次のサイクルを開始するものである。

【0040】

こうしたサイクルを所望の回数だけ繰り返すことにより、半導体材料として所望の膜厚の結晶を得ることができるものである。

【0041】

即ち、上記したようにして結晶原料A、結晶原料B、p型不純物原料Cならびにn型不純物原料Dの供給が全て1回ずつ行われる単位、即ち、タイミングT1からタイミングT5までを1サイクルとして、当該1サイクルを繰り返し行うことにより所望の厚さの結晶形成がなされるものである。

【0042】

なお、n型不純物原料Dの供給のタイミングに関しては、p型不純物原料Cの供給が終了したタイミングT2の直後に限られることなしに、p型不純物原料C

の供給が開始されたタイミングT1でもよい。

【0043】

つまり、p型不純物原料Cの供給を開始するタイミング（図2におけるタイミングT1参照）と、n型不純物原料Dの供給を開始するタイミング（図2におけるタイミングT2参照）との間の時間 T_{cd} は、0以上所定時間 t_c 以内とすることができるものであり、p型不純物原料Cとn型不純物原料Dとが同時に供給される期間が生じるようにしてよい。

【0044】

さらに、p型不純物原料Cの供給のタイミングに関しては、結晶原料Aの供給が開始されたタイミングT1と同期することに限られることなしに、当該結晶原料Aの供給が開始されたタイミングT1より後でもよい。

【0045】

要は、p型不純物原料Cとn型不純物原料Dとは、結晶原料Aの供給開始と同時あるいはその後であり、かつ結晶原料Bの供給開始より前において近接したタイミングで供給されるものである。

【0046】

そして、図2に示すタイミングに従って形成される結晶構造は、図3に示すように、タイミングT1からの所定時間 t_A の結晶原料Aの供給によって、基板100上に結晶原料Aからなる層102が形成される。

【0047】

この際に、p型不純物原料Cとn型不純物原料Dとの供給により、結晶原料Aからなる層102内においては、p型不純物原料Cとn型不純物原料Dとによる一種の不純物対が形成されるものと考えられる。

【0048】

それから、タイミングT3からの所定時間 t_B の結晶原料Bの供給によって、結晶原料Aからなる層102上に、結晶原料Bからなる層104が積層される。

【0049】

さらに、上記した1サイクル（図2参照）が所望の回数繰り返されると、繰り

返されたサイクルの回数に応じて、結晶原料Aからなる層102と結晶原料Bからなる層104との積層が繰り返され、所望の厚さWの結晶が形成されることになり、この結晶を半導体材料として用いることができる。

【0050】

なお、上記したように、結晶原料Aからなる層102内においては、p型不純物原料Cとn型不純物原料Dとが一種の不純物対を形成しているものと考えられる。

【0051】

次に、図4乃至図8を参照しながら、本発明による半導体の不純物ドーピング方法により、基板上に半導体材料としてGaN結晶の層を形成する場合について説明することとする。

【0052】

図4には、本発明による半導体の不純物ドーピング方法によって半導体材料としてGaN結晶の層を形成するための装置として、有機金属化学蒸着（MOCVD : Metal organic Chemical Vapor Deposition）装置の概略構成説明図が示されている。

【0053】

また、図5には、図4の要部概略構成説明図が示されており、図6には、図4に示す反応管の概略構成説明図が示されており、図7には、本発明による半導体の不純物ドーピング方法により半導体材料としてGaN結晶が形成される際の結晶原料と不純物原料とが供給されるタイミングを示す説明図が示されており、図8には、本発明による半導体の不純物ドーピング方法により半導体材料として形成されるGaN結晶構造を模式的に示す説明図が示されている。

【0054】

なお、以下の説明においては、GaNを結晶成長させる際に、結晶原料たるガリウム（Ga）の原料ガスとしてトリメチルガリウム（TMGa）を用い、結晶原料たる窒素（N）の原料ガスとしてアンモニア（NH₃）を用いるものとする。また、ドーピング用の不純物材料（p型不純物原料）たるマグネシウム（Mg

) の原料ガスとしてはビスシクロペンタジエニルマグネシウム ((Cp)₂Mg) を用い、ドーピング用の不純物材料 (n型不純物原料) たるシリコン (Si) の原料ガスとしてはテトラエチルシラン (TESi) を用いるものとする。

【0055】

まず、図4に示すMOCVD装置10の概要を説明すると、MOCVD装置10は、内部に基板200が配設される反応管12と、トリメチルガリウム (TMGa) を貯留するバブラー14と、アンモニア (NH₃) ガスを貯留するNH₃ボンベ16-1、16-2と、ビスシクロペンタジエニルマグネシウム ((Cp)₂Mg) を貯留するバブラー18と、テトラエチルシラン (TESi) を貯留するバブラー20と、キャリアーガスたる水素 (H₂) ガスを貯留するH₂ボンベ22と、キャリアーガスたる窒素 (N₂) ガスを貯留するN₂ボンベ24と、各種の制御 (例えば、後述する各種のガスバルブや減圧弁の開閉の制御、反応管12内に流入される各種のガスの流量を所定の値に設定するための後述する各種のマスフローコントローラーの制御、後述する基板加熱用高周波コイル32への高周波電流の通電による基板200の温度の制御などである。) を行う制御装置26と、反応管内の排気を行う排気装置としてのロータリーポンプ28と、ロータリーポンプ28による排気を処理する排ガス処理装置30とを有している。

【0056】

ここで、反応管12の外周部位には、基板加熱用高周波コイル32が巻回されている。また、反応管12内部には、基板200を支持するカーボンサセプター34が配設されるとともに、当該カーボンサセプター34に取り付けられる熱電対36が配設されている。

【0057】

即ち、このMOCVD装置10においては、基板加熱用高周波コイル32に高周波電流を通電することによりカーボンサセプター34を加熱し、これにより当該カーボンサセプター34上に配設された基板200を所定の温度に加熱するも

のである。

【0058】

そして、熱電対36によりカーボンサセプター34の温度をモニターして、このモニターに基づいて、制御装置26により基板加熱用高周波コイル32に通電する高周波電流を制御し、基板200が所定の温度に加熱されるように基板200の温度の制御を行うものである。

【0059】

さらに、反応管12には、当該反応管12内にNH₃ボンベ16-1, 16-2からNH₃ガスを供給するための石英管40と、H₂ボンベ22からキャリアーガスとしてH₂ガスを供給するための石英管42と、N₂ボンベ24からキャリアーガスとしてN₂ガスを供給するための石英管43とが配設されている。

【0060】

そして、NH₃ボンベ16-1, 16-2に貯留されているNH₃ガスは、ガスバルブ57, 59, 60, 61がそれぞれ開放されると、それぞれマスフローコントローラー(MFC)50, 51によって所定の値に設定されたガス流量で、H₂ガスとともに石英管40を介して反応管12内に供給されるようになされている。

【0061】

また、H₂ボンベ22に貯留されているH₂ガスは、ガスバルブ80ならびに減圧弁81を介して水素純化装置70から送出されて、MFC54, 55, 56によって所定の値の設定されたガス流量で、ガスバルブ67, 68, 69が開放されると、バブラー14, 18, 20へ供給されるようになされている。

【0062】

ここで、バブラー14, 18, 20にはそれぞれ恒温槽72, 74, 76が配設されており、当該バブラー14, 18, 20に貯留されて所定の温度にそれぞれ維持されたTMGa、(Cp)₂Mg、TESiは、ガスバルブ64, 65, 66が開放されるとともにガスバルブ62が開放されると、MFC52によって所定の値に設定されたガス流量のH₂キャリアーガスとともに、石英管42を介

して反応管12内にそれぞれ供給されるようになされている。

【0063】

一方、N₂ポンベ24に貯留されているN₂ガスは、ガスバルブ63が開放されると、MFC53によって所定の値に設定されたガス流量で、石英管43を介して反応管12内に供給されるようになされている。

【0064】

なお、MFC50, 51, 52, 53, 54, 55, 56によるガス流量の制御や、ガスバルブ57, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 80ならびに減圧弁81の開閉の制御は、制御装置26により行われるものである。

【0065】

以上の構成において、MOCVD装置10において、本発明による半導体の不純物ドーピング方法により半導体材料としてGaN結晶を形成するためには、まず、反応管12内の圧力を76Torr(0.1気圧)に減圧し、カーボンサセプター34上に配設された基板200(基板200としては、SiC(炭化シリコン)基板を使用する。)の温度を950°Cに加熱する。

【0066】

また、制御装置26によりMFC50, 51, 52, 53を制御し、NH₃ガスの流量を1リッター/分に制御し、H₂ガスの流量を2~5リッター/分に制御し、N₂ガスの流量を1~3リッター/分に制御する。

【0067】

即ち、反応管12内におけるSiC基板200上での原料ガス(結晶原料としてGaを供給するTMGaガス、結晶原料としてNを供給するNH₃ガス、p型不純物原料としてMgを供給する(Cp)₂Mgガスならびにn型不純物原料としてSiを供給するTESiガス)の切り換え時間を0.1秒以下とするために、反応管12内の内圧を0.1気圧に減圧しており、また、各種の原料ガスの流速は数m/秒とすることが好ましい。

【0068】

なお、カーボンサセプター34上に配設されるSiC基板200には、公知の技術により、AlGaNバッファー層201（図8参照）が1150°Cにおいて厚さ300nmで予め形成されているものとする。

【0069】

そして、図7に示すようにして、TMGaとNH₃とを1秒間のページ時間T_{pa}、T_{pb}において1秒間ずつ交互に供給してGaN結晶の形成を行う。この際に、p型不純物原料の(Cp)₂MgをTMGaと同じ時間に供給し、n型不純物原料のTESiは、(Cp)₂Mgの供給後に1秒間、即ち、ページ時間T_{pa}の間だけ供給する。

【0070】

なお、高温下においてNH₃の供給を停止している間に、形成されたGaN結晶から窒素原子が再蒸発し、形成された結晶の品質の低下を防ぐために少流量（50cc）のNH₃を連続的に供給するものとする。

【0071】

より詳細には、まず、タイミングT1においてTMGaと(Cp)₂Mgとの供給を開始する。

【0072】

そして、TMGaを1秒間（所定時間t_A）供給するとともに、(Cp)₂Mgを所定時間t_Aに等しい1秒間（所定時間t_C）供給して、タイミングT2においてTMGaと(Cp)₂Mgとの供給を終了する。

【0073】

それから、(Cp)₂Mgの供給を終了するタイミングT2の直後にTESiの供給を開始し、当該TESiを1秒間（所定時間t_D）供給して、タイミングT3においてTESiの供給を終了する。

【0074】

また、タイミングT3の直後にNH₃の供給を開始し、当該NH₃を1秒間（所定時間t_B）供給して、タイミングT4においてNH₃の供給を終了する。

【0075】

そして、 NH_3 の供給を終了した後には、所定のページ時間 T_{pb} (1秒間) がとられ、当該ページ時間 T_{pb} はタイミング T_5 において終了する。

【0076】

上記により1サイクルの処理を終了し、このタイミング T_5 をタイミング1として次のサイクルを開始するものである。

【0077】

こうしたサイクルを所望の回数だけ繰り返すことにより、半導体材料として所望の膜厚の GaN 結晶を得ることができるものである。

【0078】

そして、図7に示すタイミングに従って形成される GaN 結晶の構造は、図8に示すように、タイミング T_1 からの1秒間(所定時間 t_A)の TMGa の供給によって、 SiC 基板200に形成された AlGaN バッファー層201上に GaN からなる層202が形成される。

【0079】

この際に、 p 型不純物原料たる $(\text{Cp})_2\text{Mg}$ の Mg と n 型不純物原料たる TESi の Si との供給により、 GaN からなる層202内においては、 p 型不純物原料たる Mg と n 型不純物原料たる Si による一種の不純物対($\text{Mg}-\text{Si}$)が形成される。

【0080】

それから、タイミング T_3 からの(所定時間 t_B)の NH_3 の供給によって、 GaN からなる層202上に、 N からなる層204が積層される。

【0081】

そして、上記したようにして TMGa 、 NH_3 、 $(\text{Cp})_2\text{Mg}$ ならびに TESi の供給が行われる1サイクル(図7参照)は5秒間になり、当該1サイクルが所望の回数繰り返されると、繰り返されたサイクルの回数に応じて、 GaN からなる層202と N からなる層204との積層が繰り返され、所望の厚さ W の GaN 結晶の形成がなされることになり、この GaN 結晶を半導体材料として用いる

ことができる。

【0082】

より詳細には、上記したようにして結晶原料たるGaの原料ガスTMGaの供給開始と同時あるいは後で、かつ結晶原料たるNの原料ガスNH₃の供給開始より前に、p型不純物原料たるMgの原料ガス(Cp)₂Mgとn型不純物原料たるSiの原料ガスTESiとを近接したタイミングでパスル状に供給すると、Gaからなる層202内には、MgとSiとが無秩序に取り込まれることなしに、適當な比率でドーピングされることになる。

【0083】

このため、Gaからなる層202内におけるMgとSiとの位置が制御され、Gaからなる層202内にMgとSiとが所定の比率で近接して配置されてMgとSiとが一種の不純物対を形成するようになり、不純物のエネルギー準位、即ち、活性化エネルギーが減少することになる。

【0084】

その結果としてGaN結晶においてはキャリアー濃度が増加し、伝導度が大きな半導体材料を得ることができる。

【0085】

さらに、図9乃至図10には、図4乃至図7に示す装置構成ならびに条件により出願人が行った実験の結果が示されている。

【0086】

これら図9乃至図10に示す実験結果は、本発明による半導体の不純物ドーピング方法により作製されたp型GaNの正孔濃度を示すグラフである。ただし、図9に示す実験に用いたp型GaNは、上記した図7に示すタイミングに従って形成される結晶構造を有するものであるが、n型不純物原料たるSiの原料ガスTESiの供給（所定時間t_D）は行われておらず、p型不純物原料たるMgの原料ガス(Cp)₂Mgの供給量のみを変化させて作製されたものである。

【0087】

図9に示されているように、本発明による半導体の不純物ドーピング方法を用いて、複数種類の不純物原料を用いることなしに1種類の不純物原料(Mg)のみを供給して半導体材料としてGaN結晶を形成すると、(Cp)₂Mgの供給量が9sccmの場合には、p型GaNのキャリアー濃度は $2.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ となり、(Cp)₂Mgの供給量が20sccmの場合には、p型GaNのキャリアー濃度は $5.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ となる。

【0088】

従って、p型不純物原料たるMgの原料ガス(Cp)₂Mgの供給量が9sccm～20sccmの範囲内においては、(Cp)₂Mgの供給量に比例してp型GaNのキャリアー濃度が増加していることがわかる。

【0089】

次に、図10に示す実験結果を参照しながら説明すると、当該図10に示す実験結果は、本発明による半導体の不純物ドーピング方法により作製されたp型GaNの正孔濃度を示すグラフである。ただし、図10に示すp型GaNは、上記した図7に示すタイミングに従って形成される結晶構造を有するものであり、p型不純物原料たるMgの原料ガス(Cp)₂Mgを9sccmで一定に供給するとともに、n型不純物原料たるSiの原料ガスTESiの供給量を変化させて作製されたものである。

【0090】

図10に示されているように、本発明による半導体の不純物ドーピング方法により複数種類の不純物原料(MgおよびSi)を供給して半導体材料の形成すると、TESiの供給量が0.15sccmの場合には、p型GaNのキャリアー濃度は $1.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ となり、TESiの供給量が0.25sccmの場合には、p型GaNのキャリアー濃度は $1.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ となる。

【0091】

従って、(Cp)₂Mgの供給量が9sccmの場合において、TESiの供給が行われないと(図9参照)、p型GaNのキャリアー濃度が $2.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ となるのに比べて、TESiが0.25sccmで供給されると(図

10参照)、p型GaNのキャリアー濃度が $1.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ となり、p型GaNのキャリアー濃度がおよそ4倍に増加する。

【0092】

上記したように、本発明による半導体の不純物ドーピング方法においては、複数種類の結晶原料が所定のバージ時間 $T_{p\ a}$ 、 $T_{p\ b}$ をおいて交互にパルス状に供給されるときに、一方の結晶原料の供給開始と同時あるいはその後で、かつ他方の結晶原料の供給開始より前において、複数種類の不純物原料それぞれを近接したタイミングでパルス状に供給するようにしたので、結晶原料により基板上に形成される結晶の原子層内に複数種類の不純物が無秩序に取り込まれるなく適当な比率でドーピングされ、p型不純物原料とn型不純物原料とを用いた場合においても、キャリアー濃度が増加されて、伝導度の大きな半導体材料を作製することができるようになる。

【0093】

さらに、本発明による半導体の不純物ドーピング方法においては、禁制帯中の不純物準位が深く活性化エネルギーが大きいp型半導体材料であっても、活性化エネルギーの減少が図られて、高密度の正孔を有した伝導度の大きなp型半導体材料を作製することができる。

【0094】

また、本発明による半導体の不純物ドーピング方法においては、複数種類の不純物原料を連続的に供給することなしに近接したタイミングでパルス状に供給するようにしたので、それぞれの不純物原料が結晶原料により基板上に形成される結晶の原子層内に取り込まれる量を制御することができるようになり、適当な比率で不純物が原子層内にドーピングされてキャリアー濃度の増加した半導体材料を得ることができるようになる。

【0095】

このため、本発明による半導体の不純物ドーピング方法によれば、2種類の不純物を適当な比率で供給することにより不純物準位を変化させ活性化率の増加を招来するという理論の実現を図ることができる。

【0096】

さらにまた、本発明による半導体の不純物ドーピング方法においては、上記したようにして伝導度の大きな半導体材料、特に、高密度の正孔を有した伝導度の大きなp型半導体材料が作製できるので、高効率なp-n接合を実現することが可能となり、半導体デバイスの特性の向上、例えば、p-n接合の注入効率の増加や、電極の接触抵抗の減少、直列抵抗の減少などに寄与することができる。

【0097】

なお、上記した実施の形態は、以下の(1)乃至(4)に説明するように変形することができる。

【0098】

(1) 上記した実施の形態においては、GaN結晶を形成する場合について説明したが、これに限られるものではないことは勿論であり、上記したMOCVD装置10、あるいは、他の結晶成長装置を用いて、本発明による半導体の不純物ドーピング方法によりAlGaN結晶やInGaN結晶など各種結晶を形成して半導体材料を作成するようにしてもよい。

【0099】

この際、バブラー14に貯留されたTMGaに代わって、AlGaN結晶を形成する場合にはTMA1を、InGaN結晶を形成する場合にはTMInを貯留するなど各種条件の変更を行えばよい。

【0100】

(2) 上記した実施の形態においては、図1乃至図3における結晶原料AとしてGaを用い、結晶原料BとしてのNを用い、不純物原料CとしてのMgを用い、不純物原料DとしてのSiを用いるようにしたが、これに限られるものではないことは勿論である。

【0101】

例えば、結晶原料Aとしては、Gaの他に、Al、In、B、Zn、Cdなどの3族元素および2族元素を用いることができ、結晶原料Bとしては、Nの他に、As、P、S、Se、Teなどの5族元素および6族元素を用いることができ

、不純物原料Cとしては、Mgの他にBeを用いることができ、不純物原料Dとしては、Siの他にOを用いることができる。

【0102】

さらにまた、結晶原料Aならびに結晶原料Bについてはそれぞれ、1種類の材料に限られることなしに、2種類以上の物質を用いることができ、例えば、結晶原料A、結晶原料A'、結晶原料Bならびに結晶原料B'からなる混晶を形成する場合においても、所定の変更を行うことにより本発明による半導体の不純物ドーピング方法により半導体材料を作製することができる。

【0103】

(3) 上記した実施の形態においては、p型不純物原料C ((Cp)₂Mg) の供給が終了したタイミングT2の直後に、n型不純物原料D (TESi) の供給が開始されるようにしたが、これに限られるものではないことは勿論であり、p型不純物原料C ((Cp)₂Mg) の供給が終了した後に、所定のページ時間を介してn型不純物原料D (TESi) の供給が開始されるようにしてもよい。

【0104】

また、n型不純物原料D (TESi) の供給が終了したタイミングT3の直後に、結晶原料B (NH₃) の供給が開始されるようにしたが、これに限られるものではないことは勿論であり、n型不純物原料D (TESi) の供給が終了したタイミングT3の後に、所定のページ時間を介して結晶原料B (NH₃) の供給が開始されるようにしてもよい。

【0105】

(4) 上記した実施の形態ならびに上記(1)乃至(3)に示す変形例は、適宜に組み合わせるようにしてもよい。

【0106】

【発明の効果】

本発明は、以上説明したように構成されているので、p型不純物原料とn型不純物原料とを結晶層にドーピングする場合においても、キャリアー濃度が増加して、伝導度の大きな半導体材料を作製することができるという優れた効果を奏する。

【0107】

また、高密度の正孔を有した伝導度の大きなp型半導体材料を作製することができるという優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明による半導体の不純物ドーピング方法を実現する結晶成長装置を示す要部概略構成説明図である。

【図2】

本発明による半導体の不純物ドーピング方法により結晶原料と不純物原料とが供給されるタイミングを示す説明図である。

【図3】

本発明による半導体の不純物ドーピング方法により形成される半導体材料の結晶構造を模式的に示す説明図である。

【図4】

本発明による半導体の不純物ドーピング方法によりGaN結晶の形成が実現されるMOCVD装置を示す概略構成説明図である

【図5】

図4の要部概略構成説明図である。

【図6】

図4の反応管を示す概略構成説明図である。

【図7】

本発明による半導体の不純物ドーピング方法によりGaN結晶が形成される際の結晶原料と不純物原料とが供給されるタイミングを示す説明図である。

【図8】

本発明による半導体の不純物ドーピング方法により形成されるGaN結晶構造を模式的に示す説明図である。

【図9】

本発明による半導体の不純物ドーピング方法によりTESiの供給なしに作製されたp型GaNの正孔濃度を示すグラフである。

【図10】

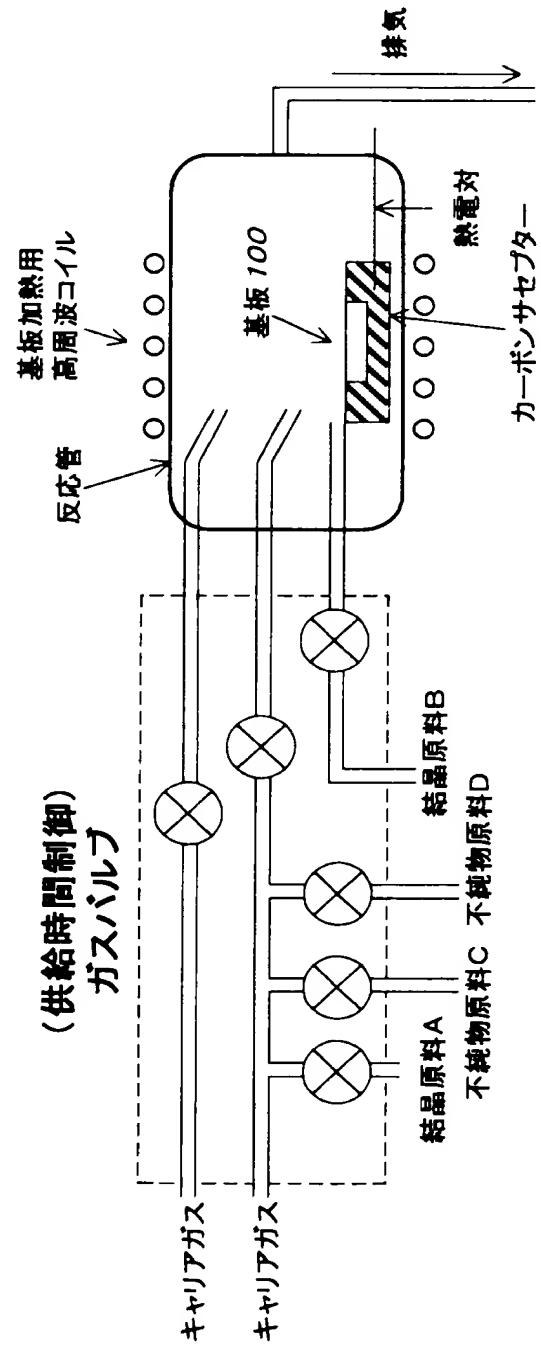
本発明による半導体の不純物ドーピング方法により作製されたp型GaNの正孔濃度を示すグラフである。

【符号の説明】

1 0	MOCVD装置
1 2	反応管
1 4, 1 8, 2 0	バブラー
1 6-1, 1 6-2	NH ₃ ボンベ
2 2	H ₂ ボンベ
2 4	N ₂ ボンベ
2 6	制御装置
2 8	排気装置
3 0	排ガス処理装置
3 2	基板加熱用高周波コイル
3 4	カーボンサセプター
3 6	熱電対
4 0, 4 2, 4 3	石英管
5 0, 5 1, 5 2, 5 3, 5 4, 5 5, 5 6	MFC
5 7, 5 9, 6 0, 6 1, 6 2, 6 3, 6 4, 6 5, 6 6, 6 7, 6 8, 6 9	
, 8 0	ガスバルブ
7 0	水素純化装置
7 2, 7 4, 7 6	恒温槽
8 1	減圧弁
1 0 0, 2 0 0	基板
1 0 2	結晶原料Aからなる層
1 0 4	結晶原料Bからなる層
2 0 1	AlGaNバッファー層
2 0 2	GaNからなる層
2 0 4	Nからなる層

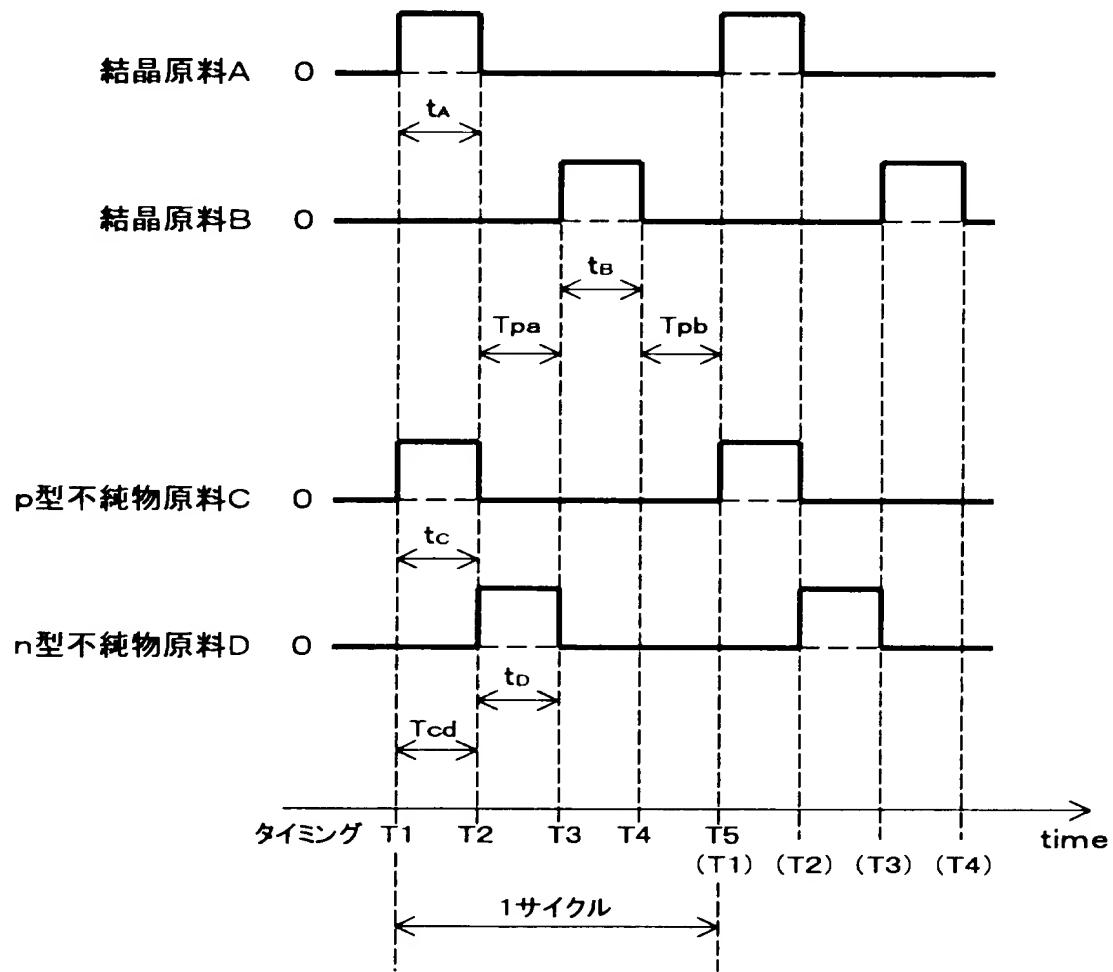
【書類名】 図面

【図1】



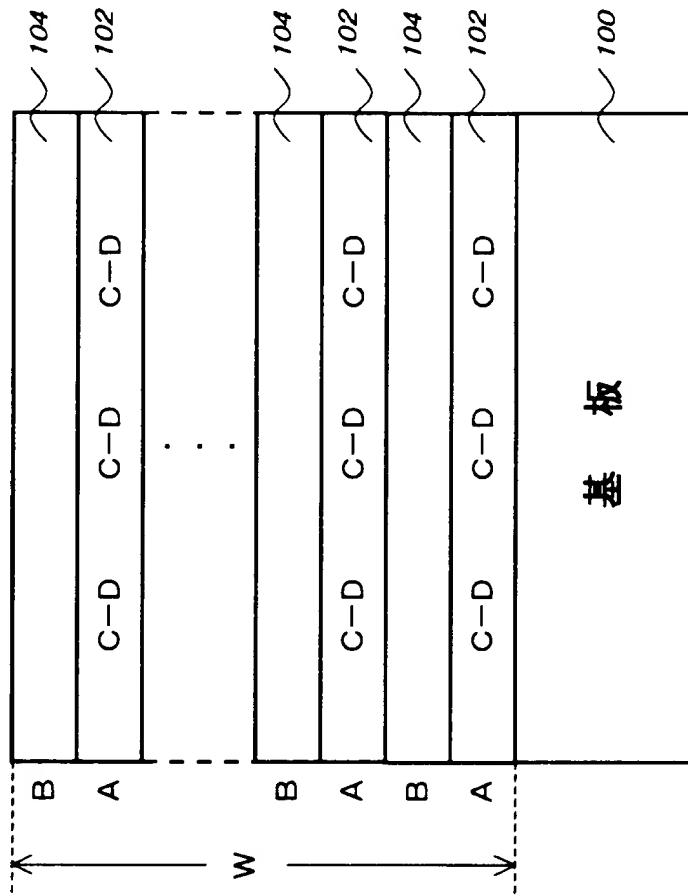
【図2】

原料供給パルスのシーケンス

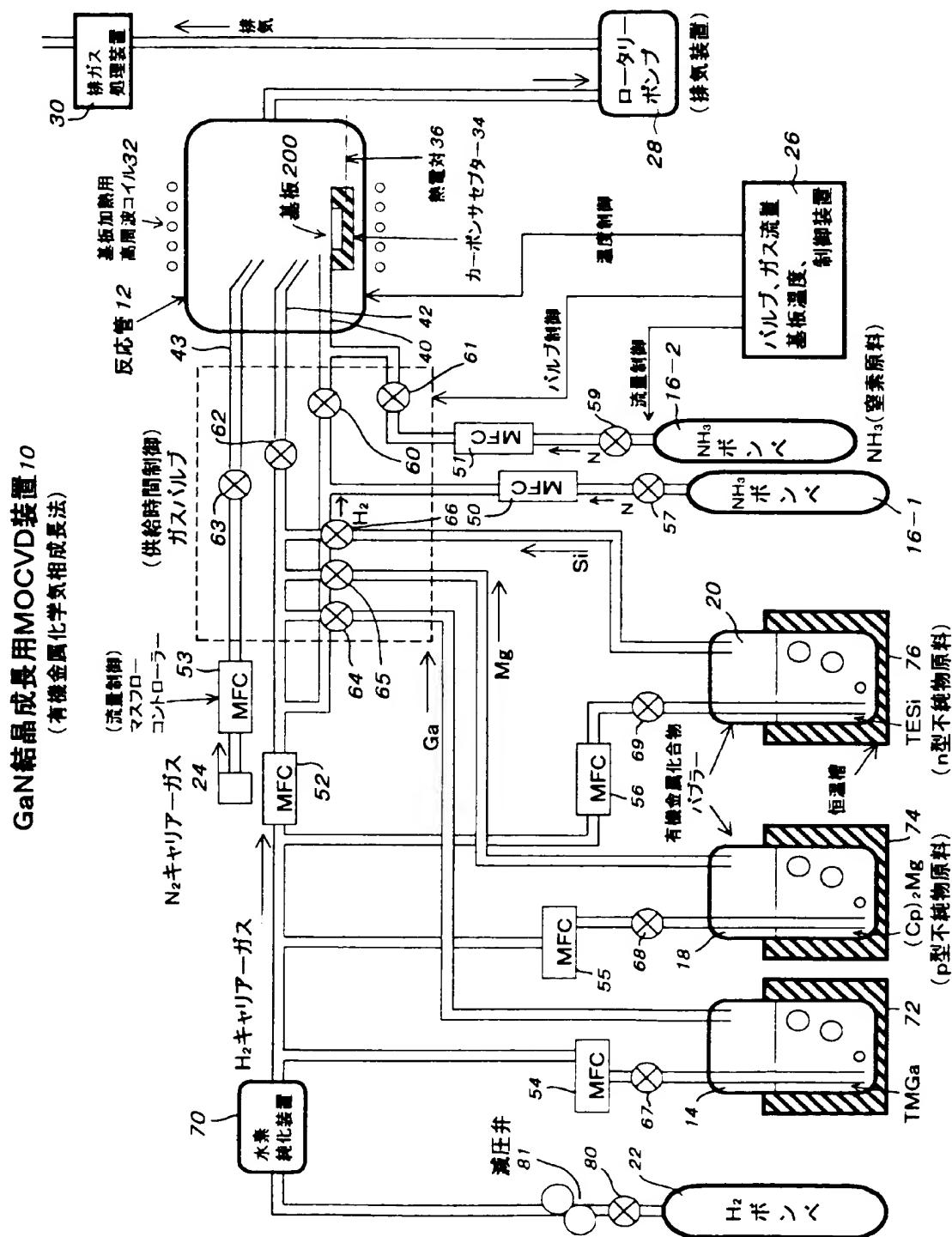


【図3】

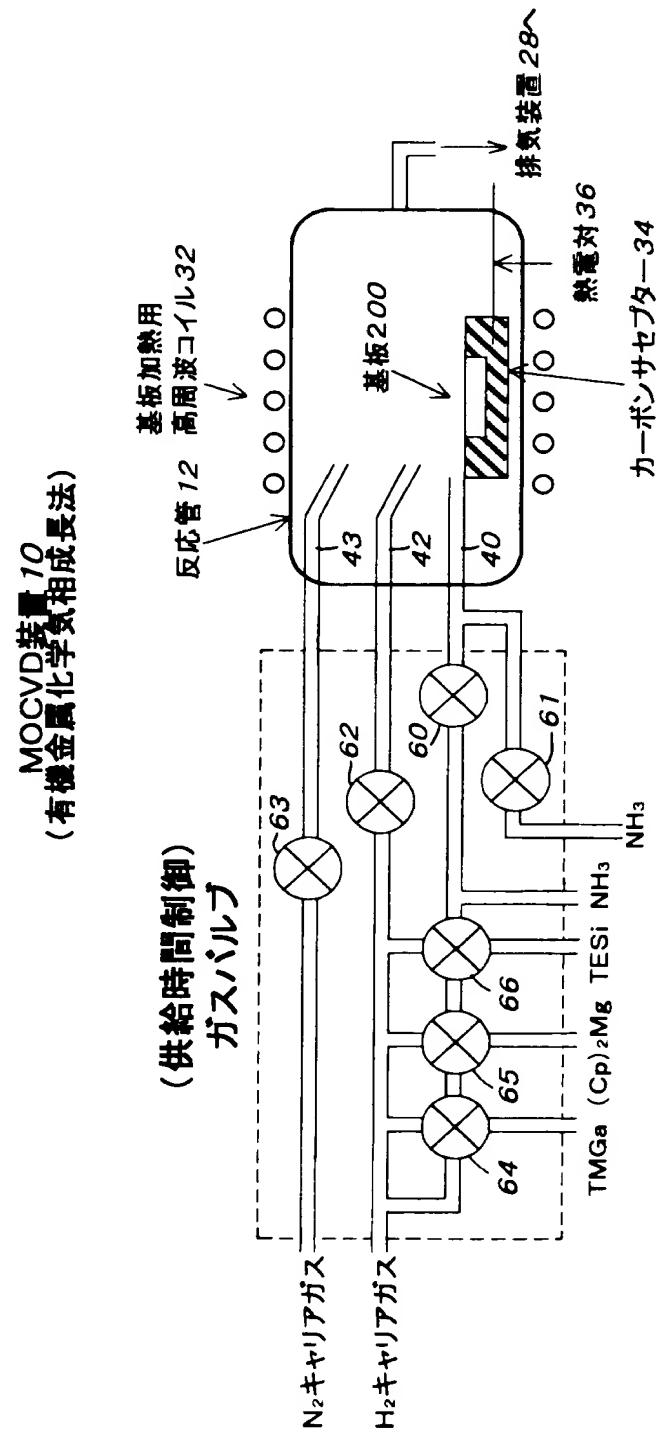
不純物C、およびDを同時にドープして成長させた
AB結晶の断面の模式図



【図4】

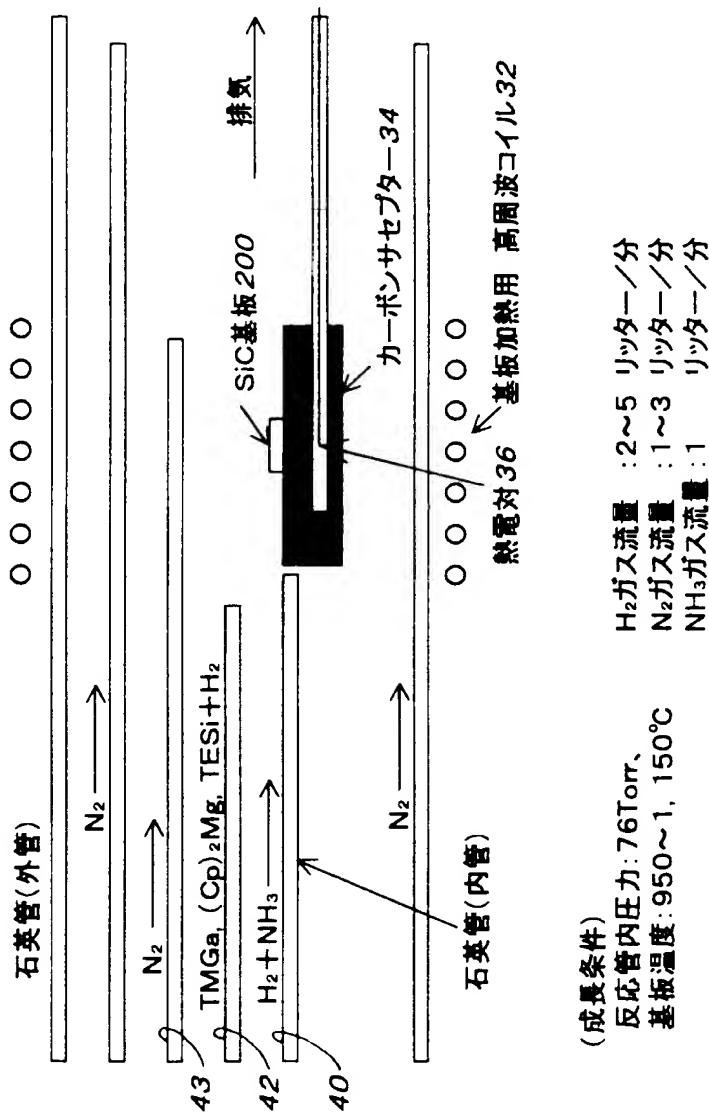


【図5】



【图 6】

MOCVD反応管の概略図



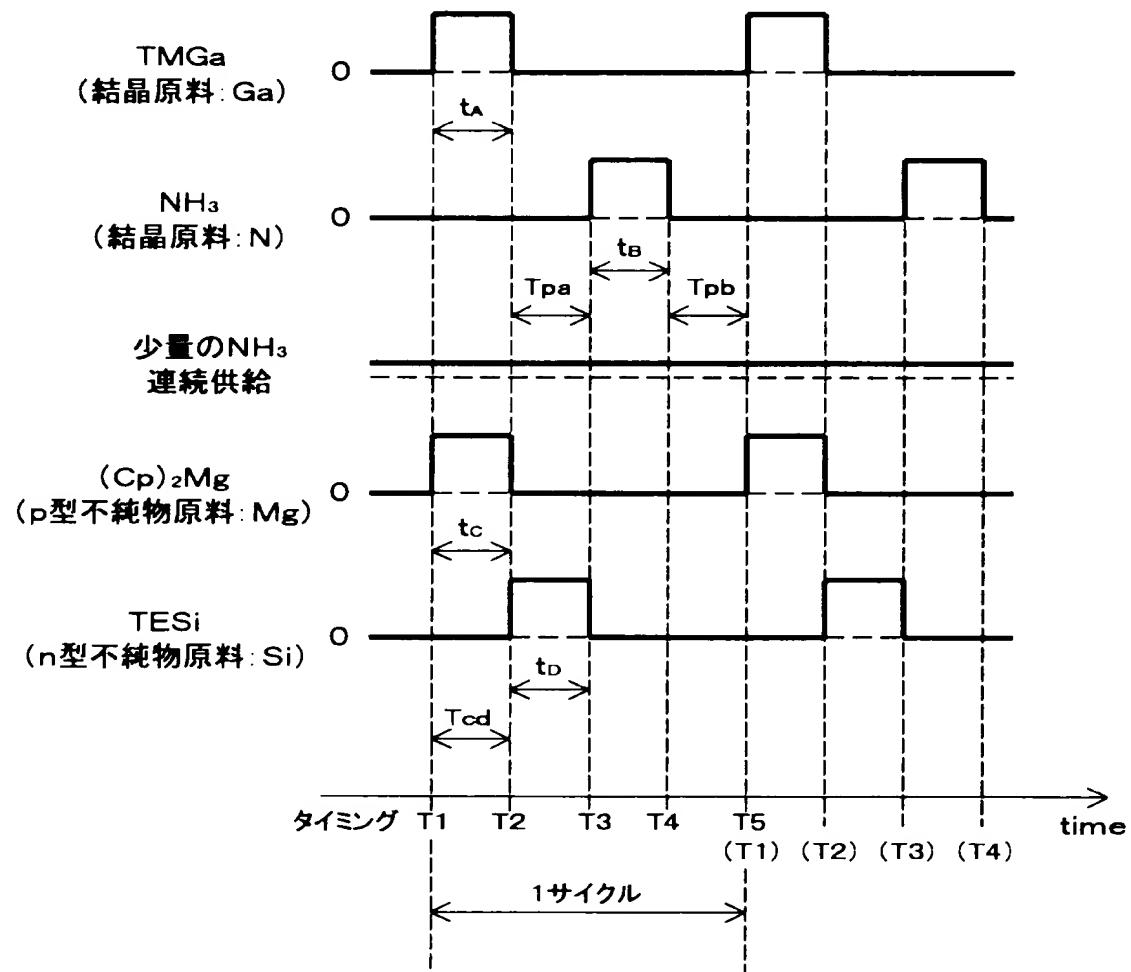
(成母各性)

反応管内圧力: 76 Torr、
基板温度: 950~1,150°C

H ₂ ガス流量	:2~5	リットル/分
N ₂ ガス流量	:1~3	リットル/分
NH ₃ ガス流量	:1	リットル/分

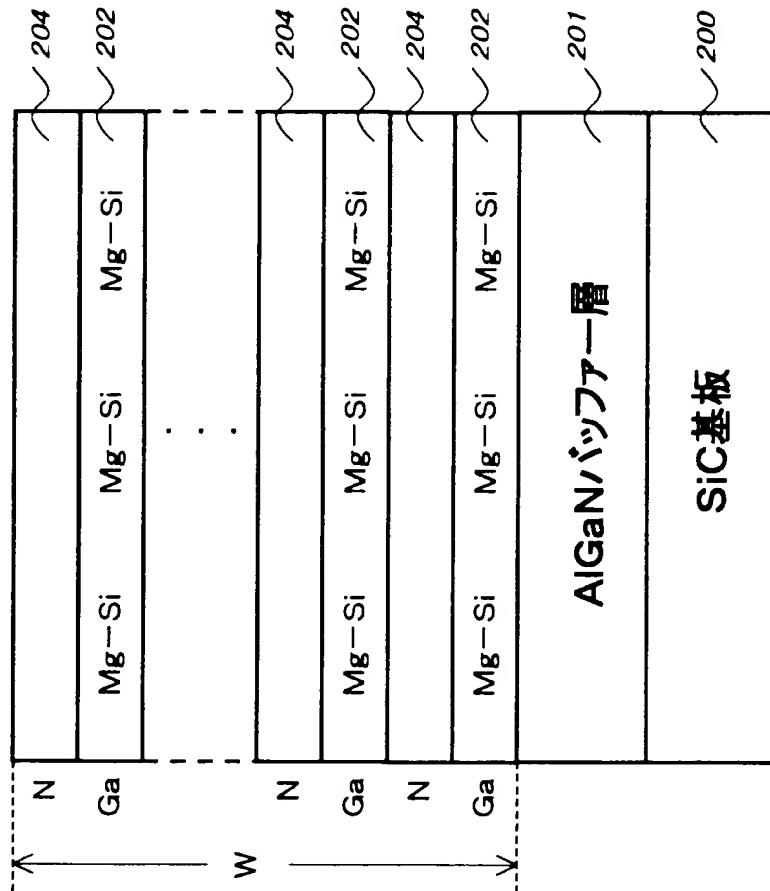
【図7】

原料供給パルスのシーケンス



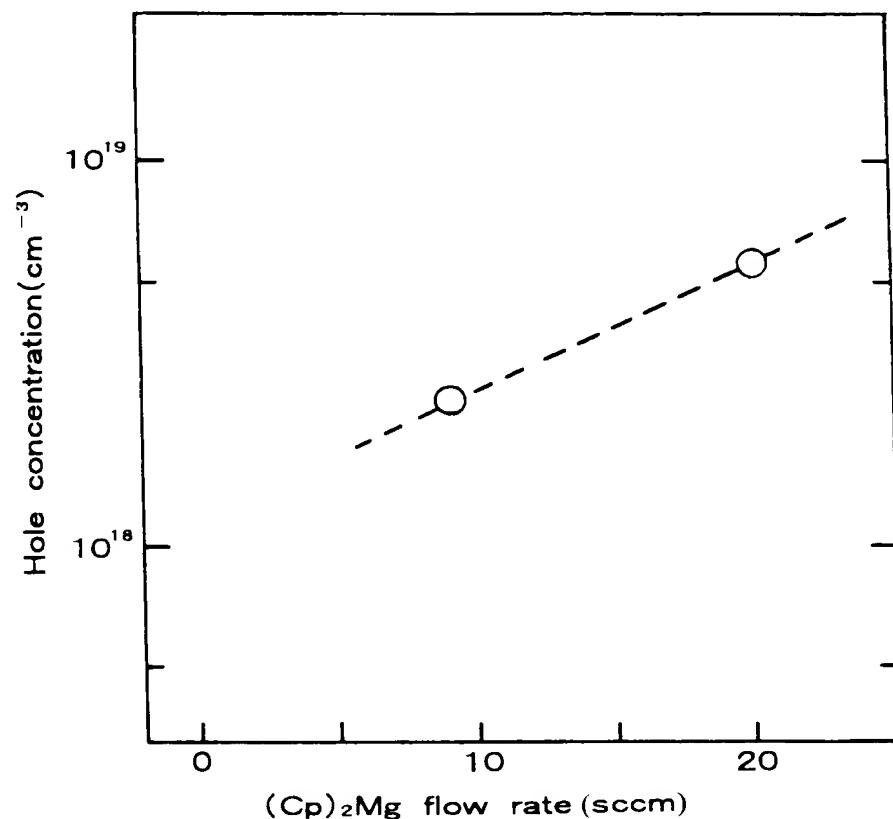
【図8】

MgとSiを同時にドープして成長した
GaN結晶の断面の模式図



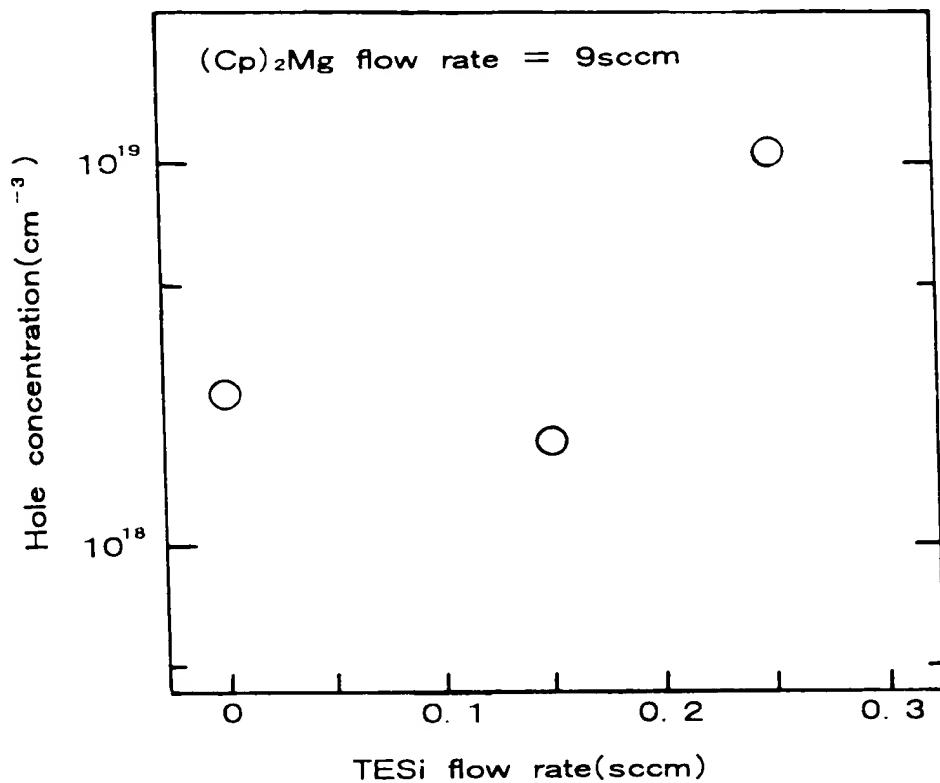
【図9】

Mg原料の供給量に対するP型GaNの正孔濃度



【図10】

Mg、およびSi原料を同時に供給した場合、
Si原料の供給量に対するP型GaNの正孔濃度



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 p型不純物原料とn型不純物原料とを結晶層にドーピングする場合においても、キャリアー濃度が増加するようにして、伝導度の大きな半導体材料を作製することができるようとする。

【解決手段】 結晶原料により形成される結晶層に不純物をドーピングする半導体の不純物ドーピング方法において、複数種類の結晶原料を所定のページ時間において交互にパルス状に供給するときに、上記結晶原料の全ての種類の供給が1回ずつ行われる1サイクル内において、複数種類の不純物原料それぞれを近接したタイミングでパルス状に供給する。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [000006792]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 埼玉県和光市広沢2番1号

氏 名 理化学研究所